

**No English title available.**

Patent Number: DE4323638  
Publication date: 1995-01-19  
Inventor(s): MOLZ THOMAS DR (DE); HECHT GABY (DE)  
Applicant(s): HENKEL KGAA (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4323638  
Application  
Number: DE19934323638 19930715  
Priority Number(s): DE19934323638 19930715  
IPC Classification: C11D3/37; C08F220/36; C08F226/04; C08F226/06;  
B60S3/04  
EC Classification: C03C23/00F, C11D3/37C8F, C11D3/37C8H  
Equivalents: ☐ WO9502674

---

**Abstract**

---

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 43 23 638 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 11 D 3/37**  
// (C11D 3/37,1:66,  
3:20)C08F 220/36,  
226/04,226/06,B60S  
3/04

②① Aktenzeichen: P 43 23 638.3  
②② Anmeldetag: 15. 7. 93  
④③ Offenlegungstag: 19. 1. 95

DE 43 23 638 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Molz, Thomas, Dr., 40724 Hilden, DE; Hecht, Gaby,  
41334 Nettetal, DE

⑤④ Verhinderung von Wasserflecken bei der technischen Reinigung

⑤⑦ Verfahren zur Verhinderung von Wasserflecken bei der Nachspülung nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit Härtebildner-haltigem Wasser unter Verwendung von Aminogruppen enthaltenden Copolymeren vom Polyacrylat-Typ sowie ein wäßriges Konzentrat zur Verwendung in dem Verfahren.

DE 43 23 638 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 94 408 063/341

8/31

## Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der technischen Reinigung, insbesondere der Reinigung von Straßen- und Schienenfahrzeugen sowie der Maschinenreinigung etc. in Betrieben. Sie betrifft ein Verfahren zur Verhinderung von Belägen, fleckigen Auftrocknungen und Schleiern auf Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen bei Nachspülvorgängen mit nicht vollentsalztem Wasser unter Verwendung kationisch modifizierter Polymere vom Polyacrylat-Typ.

Wenn nach einer sauren, neutralen oder alkalischen Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit wäßrigen Reinigungslösungen, wie beispielsweise in der Reinigung von Straßen- oder Schienenfahrzeugen oder bei der Maschinenreinigung etc. in Betrieben, mit Härtebildner-haltigem Wasser wie beispielsweise Stadtwasser nachgespült wird, treten beim Eintrocknen von Spülwasserresten Schlieren oder Flecken auf, die aus Salzurückständen aus dem Wasch- und Spülwasser bestehen — im weiteren kurz als Wasserflecken bezeichnet. Diese Flecken geben der Oberfläche ein unansehnliches Aussehen.

Dieses Problem ist dadurch lösbar, daß man im Anschluß an die Reinigung am Ende mit vollentsalztem Wasser (= VE-Wasser) nachspült. Der Aufwand für die Bereitung von VE-Wasser ist jedoch relativ hoch. Außerdem führt die erforderliche Regenerierung der Ionenaustauscher zu einer Salzbelastung des Abwassers und damit zu ökologischen Nachteilen. Daher besteht Interesse an Produkten, die bei Zugabe zu nicht entsalztem Leitungswasser ein fleckenfreies Auftrocknen von Spülwasserresten ermöglichen.

In der Technik, beispielsweise beim maschinellen Geschirrspülen, sind derartige Nachspülprodukte (Klarspüler) bereits bekannt. Sie basieren auf tensidhaltigen Lösungen von Hydroxypolycarbonsäuren wie beispielsweise Citronensäure oder Weinsäure. Diese Produkte haben jedoch vor allem die Aufgabe, durch Herabsetzen der Oberflächenspannung ein rückstandsfreies Ablaufen des Spülwassers auf dem schräg gestellten Geschirr zu ermöglichen. Beim Eintrocknen von Spülwasserresten auf waagrechten Flächen oder in Vertiefungen läßt sich mit diesen Produkten eine Bildung von Wasserflecken, insbesondere auf dunklem Untergrund, nicht vermeiden.

Bei Fahrzeugwaschanlagen ist es bekannt, dem Spülwasser hydrophobierende Substanzen wie beispielsweise Salze quarternierter Alkylammoniumionen oder Fettsäureester zuzugeben. Durch Hydrophobierung der Lackoberfläche bewirken sie ein Aufreißen des Wasserfilmes und ein rascheres Ablaufen des Spülwassers an schrägen Flächen und beschleunigen somit die Trocknung. Hierdurch wird die Gefahr der Bildung von Wasserflecken an senkrechten Flächen zwar vermindert, insbesondere auf waagrechten Flächen jedoch nicht aufgehoben. Während das Ziel dieser Behandlung darin besteht, durch kurzzeitige Hydrophobierung die Trocknung zu beschleunigen, ist auch eine üblicherweise als "Einwachsen" oder "Konservieren" bezeichnete hydrophobierende Behandlung bekannt, die den Fahrzeuglack längerfristig wasserabstoßend machen soll. Diese erfolgt nach dem letzten Spülschritt beispielsweise durch Einnebeln des Fahrzeuges mit einer wäßrigen Emulsion eines Mineral- oder Siliconöls. Solche hydrophobierende Behandlungen liegen außerhalb der Aufgabenstellung dieser Erfindung.

Demgegenüber beschreibt die DE-A-21 61 591 eine hydrophilierende Behandlung von Oberflächen aus Glas oder Keramik mit 0,001 bis 40%igen wäßrigen Lösungen von kationenaktiven Polyelektrolyten wie beispielsweise polymeren Ethylenimin, polymerem Dimethylaminoethylacrylat oder -methacrylat oder deren Mischpolymerisate mit nichtionogenen Monomeren wie Acrylamid, Acrylnitril oder deren Derivaten. Eine Anwendung solcher Lösungen wird gemäß Aufgabenstellung und Beispielen bei der Benetzung von Glas, insbesondere in Scheibenwaschanlagen von Fahrzeugen gesehen. Es wird nicht mitgeteilt, ob hierbei ein bestimmter pH-Wertbereich einzuhalten ist. Durch die Hydrophilierung soll bei nasser Witterung eine Schlierenbildung auf den Fahrzeugscheiben vermieden und dadurch die Sicht verbessert werden. Daneben wird auf die Anwendbarkeit als Klarspüler bei der maschinellen Geschirreinigung hingewiesen. Über die Effekte solcher Lösungen auf lackierte Oberflächen und insbesondere über deren Einfluß auf Wasserflecken wird dagegen keine Aussage gemacht und eine entsprechende Anwendung auch nicht nahegelegt.

Für die Nachspülung bei der Reinigung von Straßen- oder Schienenfahrzeugen wurde ein Produkt auf Basis wasserlöslicher Salze von Ligninsulfonsäure entwickelt. So beschreibt die DE-A-25 18 391 ein Verfahren zur Verhinderung von Belägen, Auftrocknungen und Schlieren auf Glas, lackierten oder metallischen Flächen bei Nachspülvorgängen mit hartem Wasser, indem die Oberflächen bei Temperaturen zwischen 4 und 40°C mit Lösungen behandelt werden, die ein oder mehrere Salze der Ligninsulfonsäure mit einwertigen Kationen oder Magnesium in Konzentrationen von 0,02 bis 0,04 Gew.-% pro Grad deutscher Härte sowie zusätzliches Tensid enthalten und einen pH-Wert zwischen 4 und 8 aufweisen. Solche Nachspüllösungen wirken befriedigend bei Flächen, von denen das Spülwasser vollständig ablaufen oder mit Luft abgeblasen werden kann. Bleiben jedoch auf waagrechten Flächen oder in Vertiefungen Spülwasserreste zurück und trocknen ein, so werden auch bei Anwesenheit von Ligninsulfonat Wasserflecken beobachtet.

Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, im Anschluß an eine wäßrige Reinigung von Straßen- und Schienenfahrzeugen, von Maschinen und ähnlichen technischen Einrichtungen ein Verfahren zur Verhinderung von Belägen, fleckigen Auftrocknungen und Schlieren auf Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen bei Nachspülvorgängen mit Härtebildner-haltigem Wasser sowie einen Spülwasserzusatz für die Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch die Verwendung eines kationisch modifizierten Polymers vom Polyacrylattyp als Zusatz zum Spülwasser gelöst. Die Erfindung betrifft die

— Verwendung von Aminogruppen enthaltenden Copolymeren, erhältlich durch Copolymerisation von, jeweils bezogen auf Polymer

a) 15 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Stickstoff-freier Monomeren mit einer olefinischen Doppelbindung und

b) 10 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer mindestens eine tertiäre Aminofunktion enthaltenden linear polymerisierbaren Monomeren, Diallylamin, 2-Vinylpyridin und/oder 4-Vinylpyridin, wobei die Aminogruppen der Copolymeren bis zum Erreichen einer klaren wasserlöslichen Zubereitung mit Säuren neutralisiert oder quarterniert sind, als Zusatz zu Spülwässern nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit wäßrigen Lösungen,

sowie ein

— Verfahren zur Nachspülung nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit Härtebildner-haltigem Wasser unter Verwendung der oben genannten Aminogruppen enthaltenden Copolymeren.

Geeignete Copolymere sind in der DE-A-38 39 935 der Anmelderin, die hiermit zum Bestandteil dieser Offenbarung gemacht wird, näher charakterisiert, wo ihre Verwendung als temporäre, mit Wasser entfernbare Beschichtung von Lackierkabinen beschrieben wird. Demgemäß sind als stickstofffreie Monomere insbesondere Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monoalkanolen, gegebenenfalls im Gemisch mit Acryl- und/oder Methacrylsäure geeignet. Als Aminogruppen enthaltende Monomere werden Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit eine tertiäre Aminfunktion aufweisende C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Monoalkanolen und/oder Diethylaminverbindungen bevorzugt. Die Neutralisation der Aminfunktionen nach der Polymerisation erfolgt vorzugsweise mit Phosphorsäure.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polymere enthalten demnach einen Mindestanteil Stickstoff-freier Monomeren. Im Gegensatz dazu werden in den Ausführungsbeispielen der oben genannten DE-A-21 61 591 Polymere eingesetzt, die ausschließlich Trialkylammoniumgruppen-haltige Monomere enthalten. Als Beispiele werden Polytrimethylammoniumchloridethylmethacrylat und Polytrimethylammoniumethylmethacrylat genannt. In der Beschreibung hierzu wird zwar angeführt, daß die kationischen Monomere auch mit nichtionogenen Monomeren copolymerisiert sein können, wobei als Beispiele nichtionogener Monomere ausschließlich die Stickstoffhaltigen Monomere Acrylamid und Acrylnitril angegeben werden. Die Polymere dieser Offenlegungsschrift sind demnach wesentlich stärker kationisch modifiziert als die erfindungsgemäß zu verwendenden.

Als Härtebildner werden die üblicherweise in Stadtwasser vorkommenden Salze zweiwertiger Kationen, insbesondere von Ca(II) und Mg(II) bezeichnet. Diese Salze können als Hydrogencarbonate vorliegen, wofür der Begriff "temporäre Härte" oder Carbonathärte üblich ist, oder sie liegen als "permanente Härte" beispielsweise in Form von Carbonaten, Sulfaten oder Chloriden vor. In der Technik wird der Gehalt an Härtebildnern oft in Deutschen Härtegraden (°d) angegeben, wobei 1°d einer Erdalkali-Ionenkonzentration von 0,18 mmol/l bzw. einem rechnerischen Gehalt an CaCO<sub>3</sub> von 17,8 ppm (= °US) entspricht.

Der erfindungsgemäße Zusatz zu Härtebildner-haltigem Spülwasser eignet sich für Härtegrade bis zu 30°d und ist besonders wirksam für die deutschen Härtebereiche 2 und 3°, d. h. für 7 bis 21°d bzw. 1,2 bis 3,8 mmol Erdalkali-Ionen pro l. Dabei ist es unwesentlich, ob die Härte als Carbonathärte oder als permanente Härte vorliegt.

Der wirksame Konzentrationsbereich des erfindungsgemäßen Zusatzes richtet sich nach dem Härtegrad des eingesetzten Wassers. Für den Härtebereich bis 21°d sind Polymerkonzentrationen im Spülwasser zwischen 0,2 und 0,4 Gew.-% geeignet, für Härtegrade bis 30°d kann die Polymerkonzentration auf 0,4 bis 0,8 Gew.-% angehoben werden. Polymerkonzentrationen über 1 Gew.-% sind weniger bevorzugt, da die hierdurch bewirkten dickeren Polymerfilme auf den gespülten Flächen, beispielsweise auf Fahrzeugen, besonders bei nasser Witterung optisch störend bemerkbar werden können.

Es ist für die Lösung der gestellten Aufgabe ausreichend, dem Spülwasser lediglich das erfindungsgemäße Polymer zuzusetzen. Das Polymer ist besonders wirksam, wenn der pH-Wert des damit versetzten Spülwassers zwischen 4,5 und 6,5, vorzugsweise zwischen 5 und 6 liegt. Je nach Neutralisationsgrad der Polymerlösung bei deren Herstellung können sich diese pH-Werte ohne weitere Maßnahmen von selbst einstellen. Erwünschtenfalls kann der pH-Wert bei zu hohen Werten mit Säure eingestellt werden, wobei die pH-Einstellung mit organischen Hydroxycarbonsäuren, insbesondere mit Milchsäure, Citronensäure und/oder Weinsäure zu besonders positiven Ergebnissen führt.

Zur besseren Benetzung der gespülten Flächen ist es bevorzugt, dem Spülwasser weiterhin geringe Mengen an Netzmittel, insbesondere von Niotensiden, zuzusetzen. Besonders bevorzugt hierfür sind Ethylenoxid-Anlagerungsprodukte an Fettalkohole bzw. fettchemische fettalkoholgemische mit 10 bis 16 C-Atomen und mittleren Ethoxylierungsgraden von 8 bis 15 mol Ethylenoxid pro mol Fettalkohol sowie entsprechende Ethoxylierungsprodukte von C<sub>10</sub>- bis C<sub>16</sub>-Fettaminen. Besonders geeignet sind Anlagerungsprodukte von im Mittel 12 mol Ethylenoxid pro mol an Fettamine mit hauptsächlich C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Komponenten (Kokosamin). Bevorzugte Konzentrationen der Niotenside im polymerhaltigen Spülwasser liegen zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01—0,05 Gew.-%.

An die Anwendungstemperatur des Spülwassers sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Im allgemeinen wird die Nachspülung bei der entsprechenden Außen- bzw. Raumtemperatur durchgeführt, wobei sich als günstiges Temperaturintervall 4—40°C und insbesondere 10—25°C erwiesen hat.

Zur Erleichterung der Handhabung ist es zweckmäßig, das erfindungsgemäße Polymer in Form einer wäßrigen konzentrierten Lösung zum Einsatzort zu bringen und dem Spülwasser im erwünschten Konzentrationsbereich zuzudosieren. Der Polymergehalt des Konzentrats wird dabei aus Gründen der Wirtschaftlichkeit des Transports einerseits möglichst hoch eingestellt, andererseits ist die Konzentration nach oben durch das praktische Erfordernis der Pumpbarkeit des Konzentrats begrenzt. Als gut handhabbar haben sich Polymerkonzentrationen im Konzentrat von 10 bis 40 Gew.-% erwiesen. Dabei kann es gegebenenfalls zur Stabilisierung und

Viskositätseinstellung des Konzentrats hilfreich sein, Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% bezüglich des Konzentrats zusetzen. Hierfür wird Isopropanol bevorzugt. Weiterhin ist es bevorzugt, den Konzentraten das erwünschte Netzmittel sowie die gegebenenfalls erforderliche Hydroxycarbonsäure direkt zusetzen. Die zweckmäßigen Konzentrationen betragen zwischen 0,5 und 2 Gew.-% für das Netzmittel und 0,001—1 Gew.-% Hydroxycarbonsäure, jeweils bezogen auf das Konzentrat. Beispielsweise besteht ein erfindungsgemäßes Konzentrat aus 75 Gew.-% einer 40 gew.-%igen wäßrigen Polymerlösung, 10 Gew.-% Isopropanol, 1 Gew.-% Netzmittel, 0,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure, Rest: VE-Wasser. Für den erfindungsgemäßen Zweck wird das Konzentrat dem Spülwasser in Konzentrationen zwischen 0,5 und 2 Gew.-% zugemischt.

Die Erfindung betrifft damit in einem weiteren Aspekt ein

— wäßriges Konzentrat zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren, enthaltend

10—40 Gew.-% Polymer  
0,01—20 Gew.-% Alkohol mit 2 bis 4 C-Atomen  
0,5—2 Gew.-% Netzmittel  
0,001—1 Gew.-% Hydroxycarbonsäure  
Rest VE-Wasser.

Wie die Versuche mit Vergleichslösungen zeigten, ist es für die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe nicht ausreichend, die gesuchten Zusätze lediglich nach ihrer Eignung als Komplexbildner für Erdalkalitionen auszuwählen, da beim Eintrocknen von Spülwasserresten auch bei Gegenwart von Komplexbildnern in der Regel sichtbare Wasserflecken bzw. Beläge zurückbleiben. Vielmehr ist ein Additiv erforderlich, das die Härtebildner-Ionen bindet und zusammen mit ihnen in Form eines für das Auge nicht sichtbaren gleichmäßigen Films aufrocknet. Selbstverständlich muß dieser Film bei der nächsten Reinigung entferntbar sein.

Trotz ihrer bekannten Fähigkeit zur Ausbildung von Komplexen mit Erdalkalitionen sind Polyacrylate ohne stickstoffhaltige Substituenten nicht zur Lösung der gestellten Aufgabe geeignet. Vielmehr hinterlassen sie nach dem Eintrocknen einen deutlich sichtbaren Belag.

#### Ausführungsbeispiele

Gemäß DE-A-38 39 935, Beispiele 1 bis 6, wurden folgende Polymerlösungen hergestellt:

##### Beispiel 1

Vorlagelösung:

41,8 Gew.-Teile Wasser  
0,1 Gew.-Teile Katalysator (2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid)

ZulaufLösung 1:

16,9 Gew.-Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
16,9 Gew.-Teile Methylacrylat

ZulaufLösung 2:

0,2 Gew.-Teile Katalysator (wie oben)  
2,0 Gew.-Teile Wasser

Neutralisationslösung:

15,8 Gew.-Teile Wasser  
ca. 6,3 Gew.-Teile Phosphorsäure (85%ig)  
ca. 100,0 Gew.-Teile ca. 40%ige wäßrige Polymerlösung

Die Herstellung erfolgte in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Heizung, Kühlung, Rückflußkühler, Temperaturmessung und zwei Zulaufgefäßen. Dabei wurden zunächst im Reaktionsgefäß die Vorlagelösung aus Wasser und Katalysator hergestellt. Die Zulaufösungen 1 bzw. 2 wurden in getrennte Zulaufgefäße gegeben. Die Vorlagelösung wurde unter Rühren auf 75°C erwärmt. Anschließend wurden beide Zulaufösungen innerhalb von 90 min parallel zugegeben, wobei die Temperatur bis 85°C anstieg. Nach beendetem Zulauf wurde das Reaktionsgemisch 60 min bei 80°C gerührt. Die Dispersion wurde nach Abkühlen auf weniger als 45°C mit der Neutralisationslösung auf einen pH-Wert von etwa 5,5 eingestellt.

Das Reaktionsprodukt wurde in Form einer klaren Lösung und einer Brookfield-Viskosität von mehr als 5 Pa·s (Spindel 4, 20 Upm) erhalten; der Trockenrückstand betrug 40% (bestimmt durch Eindampfen an Ölpumpenvakuum bei 80°C).

##### Beispiel 2

Unter Verwendung der Monomerbausteine aus 70 Gew.-% Ethylacrylat (EA) und 30 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM) wurde analog Beispiel 1 eine 35 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Schwefelsäure neutralisiert.

## Beispiel 3

Unter Verwendung von 70 Gew.-% Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMPAMA) und 30% Gew.-% Ethylacrylat (EA) wurde analog Beispiel 1 eine 30gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Eisessig neutralisiert.

5

## Beispiel 4

Unter Verwendung von 85 Gew.-% Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMPAMA) und 15 Gew.-% Butylacrylat (BuA) wurde analog Beispiel 1 eine 30 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Ameisensäure/Phosphorsäure (2 : 5 Gew.-Teile) neutralisiert.

10

## Beispiel 5

Unter Verwendung von 80 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM) und 20 Gew.-% Methylmethacrylat (MMA) wurde analog Beispiel 1 eine 35gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Ameisensäure neutralisiert.

15

## Beispiel 6

Unter Verwendung von 40 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM), 20 Gew.-% Methylmethacrylat (MMA), 20 Gew.-% Ethylacrylat (EA) und 20 Gew.-% Butylacrylat (BuA) wurde analog Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Phosphorsäure neutralisiert.

20

Aus den Polymerlösungen 1 bis 6 wurden die Konzentrate 1 bis 6 mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

75 Gew.-% Polymerlösung

25

10 Gew.-% Isopropanol

1 Gew.-% Netzmittel (Anlagerungsprodukt von 12 mol Ethylenoxid an C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-Kokosamin, = Kokosamin × 12 EO)

0,4 Gew.-% Milchsäure

Rest vollentsalztes Wasser

30

## Vergleichslösung 1

Lösung entsprechend DE-A-25 18 391 enthaltend 30 Gew.-% Natrium-Ligninsulfonat, 8 Gew.-% Milchsäure, 3 Gew.-% Kokosamin × 12 EO, Rest: vollentsalztes Wasser.

35

## Vergleichslösung 2

Lösung aus 30 Gew.-% Maleinsäure-Acrylsäure-(30 : 70)-Copolymer-Natriumsalz (Sokalan® CP5, BASF AG), 10 Gew.-% Isopropanol, 1 Gew.-% Kokosamin × 12 EO, 0,5 Gew.-% Milchsäure, Rest: VE-Wasser.

40

## Vergleichslösung 3

Lösung aus 70 Gew.-% einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung Acrylsäurepolymer-Natriumsalz (Degapas® 1105 N Lösung, DEGUSSA AG), 10 Gew.-% Isopropanol, 1 Gew.-% Kokosamin × 12 EO, 0,5 Gew.-% Milchsäure, Rest: VE-Wasser.

45

## Vergleichslösung 4

Lösung aus 30 Gew.-% Citronensäure, 1 Gew.-% Kokosamin × 12 EO, 69 Gew.-% VE-Wasser, mit 50%-iger Natronlauge auf pH 4,7 eingestellt.

50

## Anwendungsversuche

Aus den erfindungsgemäßen Konzentraten 1 bis 6 und den Vergleichslösungen 1 bis 4 wurden Spülwasser-Mischungen zubereitet. Hierfür wurde aus VE-Wasser synthetisch hartes Wasser mit Härten von 20°d und 28°d hergestellt, wobei die Härte zur Hälfte aus Carbonathärte und zur Hälfte aus Sulfat-Härte bestand und als Härtebildner-Kationen Ca(II) und Mg(II) im Gewichtsverhältnis 80 : 20 eingesetzt wurden. Das Wasser mit einer Härte von 20°d wurde mit einem Gew.-%, das Wasser der Härte 28°d mit 2 Gew.-% der Konzentrate 1 bis 6 bzw. der Vergleichslösungen 1 bis 4 versetzt. Im Falle des Konzentrats 1 wiesen die Polymer-haltigen Spülwässer die pH-Werte 5,3 (20°d) bzw. 5,1 (28°d) auf.

55

60

Glasplatten und lackierte Blechtafeln wurden mit einem wäßrigen, nichtionische Tenside enthaltenden handelsüblichen Reiniger (P3-glin®, Henkel KGaA) durch Wischen gereinigt und waagrecht gelagert. Auf die noch feuchten Flächen wurden bei Raumtemperatur die Polymer-haltigen Spülwässer aufgesprüht. Die aufgesprühte Spülwassermenge wurde durch Wägung der Platten bestimmt. Sie betrug etwa 10 mg/cm<sup>2</sup> Plattenoberfläche. Die besprühten Glasplatten und Bleche wurden in waagrecht Lage an der Luft trocknen gelassen, wonach die Oberflächen begutachtet wurden.

65

Bei allen Spülwässern, die die Konzentrate 1 bis 6 enthielten, hatten die getrockneten Bleche ein belagfreies

gleichmäßiges Aussehen und die Glasplatten waren klar durchsichtig. Bei Verwendung der Vergleichslösungen 1 bis 4 wiesen die getrockneten Bleche dagegen einen fleckigen weißlichen Belag auf, die Glasplatten waren in der Durchsicht schlierig-matt.

- 5 Wurde das Wasser mit Härte 28° d mit jeweils 4 Gew.-% der Konzentrate 1 bis 6 versetzt, wiesen wie oben besprühte Bleche nach dem Trocknen aufgrund der höheren Polymerfilmdicke ein mattes Aussehen auf. Gab man nur 0,5 Gew.-% der Konzentrate 1 bis 6 zu, blieben nach dem Eintrocknen sichtbare Wasserflecken zurück.

#### Patentansprüche

- 10 1. Verwendung von Aminogruppen enthaltenden Copolymeren, erhältlich durch Copolymerisation von, jeweils bezogen auf Polymer
  - a) 15 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Stickstoff-freier Monomeren mit einer olefinischen Doppelbindung und
  - b) 10 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer mindestens eine tertiäre Aminfunktion enthaltenden linear
- 15 polymerisierbaren Monomeren, Diallylamin, 2-Vinylpyridin und/oder 4-Vinylpyridin, wobei die Aminogruppen der Copolymeren bis zum Erreichen einer klaren wasserlöslichen Zubereitung mit Säuren neutralisiert oder quarterniert sind, als Zusatz zu Spülwässern nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit wäßrigen Lösungen.
- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstofffreien Monomere Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Monoalkanolen, gegebenenfalls mit Gemisch mit Acryl- und/oder Methacrylsäure sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminogruppen enthaltenden Monomeren Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit eine tertiäre Aminofunktion aufweisenden C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Monoalkanolen und/oder Diethylaminverbindungen sind.
- 25 4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aminogruppen mit Phosphorsäure neutralisiert.
5. Verfahren zur Nachspülung nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit Härtebildner-haltigem Wasser unter Verwendung der Aminogruppen enthaltenden Copolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Polymerkonzentration im Spülwasser 0,2 bis 0,8 Gew.-% beträgt und bei einer Spülwasserhärte bis zu 21 ° d Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,4 Gew.-% und bei Spülwasserhärten zwischen 21 und 30° d Konzentrationen zwischen 0,4 und 0,8 Gew.-% bevorzugt sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der pH-Wert der Spülwasserlösung auf 4,5 bis 6,5, vorzugsweise auf 5 bis 6 eingestellt wird.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zur pH-Wert-Einstellung organische Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Milchsäure, Citronensäure und/oder Weinsäure verwendet werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, wobei die Spülwasserlösung Netzmittel, vorzugsweise aus der Klasse der nichtionischen Tenside, in Konzentrationen zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,05, enthält.
- 40 10. Wäßriges Konzentrat zur Verwendung im Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, enthaltend
 

10—40 Gew.-% Polymer  
0,01—20 Gew.-% Alkohol mit 2 bis 4 C-Atomen  
45 0,5—2 Gew.-% Netzmittel  
0,001—1 Gew.-% Hydroxycarbonsäure  
Rest vollentsalztes Wasser.